

フィールド・イオン顕微鏡による合金の相変態の研究

著者	阿部 哲夫
号	773
発行年	1979
URL	http://hdl.handle.net/10097/9509

氏 名	あ べ てつ お 阿 部 哲 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	フィールド・イオン顕微鏡による合金の相変態の研究
指 導 教 官	東北大学教授 平野 賢一
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 西沢 泰二

論 文 内 容 要 旨

フィールド・イオン顕微鏡は，金属表面の原子配列を原子的分解能で観察することができる唯一の装置であるが，これまではイオン像の観察が容易な W や Mo など高融点金属についての研究が多かった。本論文では，このような原子的尺度の分解能をもつフィールド・イオン顕微鏡

(FIM) を試作し，これを用いて，従来あまり研究のおこなわれていない Fe 合金 (Fe-Cr 合金) および Al 合金 (Al-Cu 合金) の相分離過程を原子的尺度で観察し，従来の研究手段では説明することができなかった相分離の初期生成物の構造や分布を原子的尺度で明らかにした結果を述べている。また，フィールド・イオン顕微鏡のイオン像に大きな影響をあたえる電界蒸発の機構を明らかにするため，電界脱離像の試料温度依存性について研究した結果も述べている。

本論文は全編 6 章よりなる。第 1 章は緒論であり，FIM を用いた合金の相変態に関する従来の研究，および電界脱離像観察による金属の電界蒸発機構に関する従来の研究を概観し，それらの問題点を示し，本論文の目的と意義を明らかにしている。

第 2 章は，FIM の原理ならびに試作のために必要な各種の技術的問題について述べたものである。本研究の目的達成のために設計試作された FIM は，全ステンレス製でベーキングが可能なものであり，油拡散ポンプ，スパッター・イオン・ポンプ，およびチタン・ゲッター・ポンプを用いて真空排気し，約 150℃ で 3 時間のベーキングをしたのちの到達真空度は約 5×10^{-9} Torr である。また，イオン像の観察を容易にするために二次電子増倍板 (チャンネル・プレート) を装

光スクリーン直前にとりつけてある。二次電子増倍板に入射した1個の結像ガスイオンは、約 10^3 個の二次電子を放出し、蛍光スクリーン上には十分な明るさをもったイオン像を結ぶことができる。イオン像は、高感度フィルムを使用して写真撮影した。

第3章では、電界脱離像の試料温度依存性を観察することにより、電界蒸発の機構を研究した結果を述べたものである。電界蒸発現象はイオン像観察のためには不可欠な過程であるが、まだ研究が不十分であり不明な点が多く残されている。これを解明するためには、超高真空中で高電界にさらされた金属表面原子の挙動を観察研究する必要がある。このため本研究では、Ni、IrおよびAlについて高温および低温における電界脱離像を観察した。その結果、低温(78K)の多層電界脱離像において特定の結晶方位に輝線や暗線が観察されるのは、表面原子が電界蒸発される直前に試料表面上を拡散移動するためであることを明らかにした。また、Irについては、ビデオ・テープ、レコーダによる静止画像の観察により、電界蒸発の際、試料表面上に活性化領域が形成され、この領域が表面上を移動することが明らかになった。これは、本研究によって始めて見いだされた現象である。さらに、IrのNeイオン像における(113)面の電界蒸発速度を測定した結果、表面第1層の電界蒸発速度は、イオン像にあらわれた(113)格子面の直径が減少するにつれて増加し、表面第1層が完全に電界蒸発された瞬間にその下の第2および第3層の電界蒸発速度が著しく増加することが示された。この結果、低温多層電界脱離像で見られる低指数面のまわりの同心円は、電界蒸発速度の不均一性に起因するものであることが明らかになった。一方、高温(1800K)の多層電界脱離像において観察される低指数面のまわりの同心円構造は、高温および高電界にさらされた試料の表面原子の再配列によるものであることも明らかになった。

第4章では、FIMによるFe-43.6 wt%Cr合金の相分離過程の研究結果とこれに対する考察を述べたものである。FeとCrの原子の大きさおよび電子散乱因子はほとんど等しい。このため、過飽和状態のFe-Cr合金を時効した場合におこる相分離の初期過程における成分原子の配列の微視的变化は、X線回折法や透過電子顕微鏡法によっては追跡することが困難である。しかしながら、Fe原子とCr原子の電界蒸発強度は、それぞれ3.4V/Aおよび2.9V/Aであり、電界蒸発された試料表面上には、Fe原子のみが存在する。このため、Fe-Cr合金のNeイオン像においてFe原子は明るく、Cr原子は暗く観察されるのである。1000℃で24時間加熱後、0℃氷水中に焼入れて溶体化したのち500℃で時効した試料のNeイオン像には、明るい領域と暗い領域が<111>方向に周期的に配列した構造が観察された。これは<111>方向にFe-richゾーンとCr-richゾーンが周期的に配列した変調構造に対応するものである。これは、本研究によって始めて観察されたものである。図-1は、イオン像観察により測定された変調構造の波長と500℃における時効時間の関係を示したものであり、時効の初期には波長がほぼ一定であり、スピノーダル分解に関する理論によって予測される挙動を示している。

第5章は、FIMによるAl-Cu合金中のG.P.ゾーンの観察研究の結果およびそれに対する考察を述べたものである。FIMにおいては、イオン像を観察する際、試料には結像ガスをイオン化するのに十分な数V/Aの高電界が常に印加されている。従って、アルミニウムおよびその合金のイオン像を観察するためには、アルミニウムの電界蒸発強度より小さなイオン化電界強度をもつ

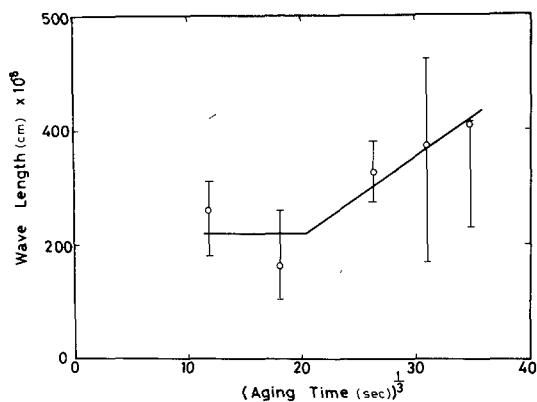


図-1 イオン像観察より測定した変調構造の波長 — (時効時間)^{1/3} の関係

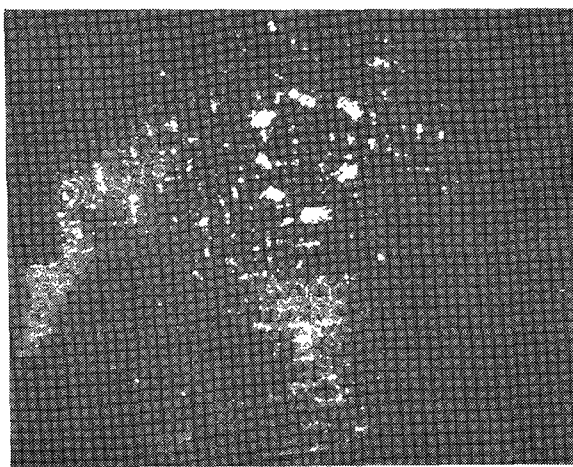


図-2 530℃より焼入れたのち130℃で1000分間時効したAl-4 wt% Cu合金のNeイオン像

ArあるいはNeガスを結像ガスとして使用しなければならない。本研究では、アルミニウムおよびAl-4 wt% Cu合金試料のNeおよびArイオン像を観察した。その結果、純アルミニウム試料を固体窒素温度(63K)に冷却した場合、約13Åの分解能を有するArイオン像が観察された。さらに純アルミニウム試料を冷たいHeガス(20K)によって冷却することにより約3Åの分解能のNeイオン像を得ることに成功した。これは、試料温度の低下に伴ないアルミニウムの電界蒸発強度が理論値(1.8V/Å)よりも著しく上昇するためである。図-2は、Al-4 wt% Cu合金を530℃で48時間加熱後、0℃氷水中に焼入れて溶体化したのち130℃で1000分間時効した試料のNeイオン像である。電界蒸発強度の差によって、Cu原子はAl原子よりも明るく輝いて観察され、G.P.ゾーンはCu原子の板状集合体であることが確かめられた。このG.P.ゾーンの立体的原子配列を明らかにするため、試料表面の(220)原子面を1枚ずつ注意深く電界蒸発させていきながらイオン像の観察をくり返して行なった。図-3は、その結果の一例を示したものである。このように、Al-Cu合金中に形成されたG.P.ゾーンの形状は、その界面に多くの凹凸部を含んだものであり、従来提唱されているモデルよりも

かなり複雑であることが明らかとなった。また、母相の(220)格子面のG.P.ゾーン周囲における歪みの観察によって、G.P.ゾーンの形成によって母相中に導入される歪み場は、少なくとも7枚の(220)格子面間距離におよんでいることも明らかになった。

第6章は総括である。

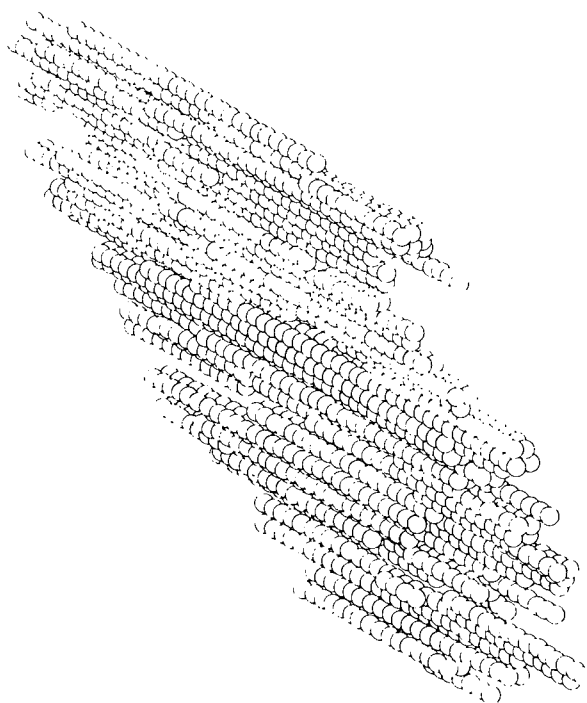


図-3 G.P. ゾーンの立体的構造

審 査 結 果 の 要 旨

金属材料学の進歩に伴い、金属や合金における微量不純物や溶質原子の微視的挙動が材料の性質に重要な影響をおよぼすことが明らかにされつつあり、合金の相変態についてもこの観点からの研究が重要な課題となっている。本論文は、過飽和固溶体の相分離の初期における溶質原子の再配列過程を原子の尺度で観察し、その挙動を明らかにすることを目的として、フィールド・イオン顕微鏡（FIM）を用いて、Fe-Cr 合金およびAl-Cu 合金について行なった研究の成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、FIMの原理ならびに実験技術に関する問題点を明らかにし、本研究によって得られたイオン像や電界脱離像を解析するための手がかりを与えている。

第3章では、イオン像観察のために必要な過程である電界蒸発過程の機構を解明するために、Ni, Ir およびAl について行なった電界脱離像に対する試料温度の影響に関する実験結果、ならびにそれによって得られた金属の表面原子の電界蒸発に関する新しい知見について述べている。電界蒸発の直前に、表面原子の活性化領域が表面上を移動することを見出している。

第4章では、FIMを用いてFe-43.6 wt %Cr 合金の相分離過程を研究した結果を述べている。1000 °Cより氷水中に焼入れた試料を500 °Cで時効すると<111>方向にFe およびCrに富むゾーンが周期的に配列した変調構造が形成されることが明らかにされた。この変調構造の波長は、時効初期では一定であり、この段階ではスピノーダル分解が起っていることが明らかになった。本合金の変調構造は、従来のいかなる方法でも検出できなかったものである。

第5章では、FIMを用いてAl-4 wt %Cu 合金におけるG. P. ゾーンの構造を解析した結果、およびそれに対する考察を述べている。本研究では、試料チップを約20 Kに冷却し、イメージ・ガスとしてNeを用いることにより、約0.3 nmの分解能のAl のイオン像を得ることに成功した。Al-4 wt %Cu 合金を焼入れたのち、130 °Cで1000 分間時効した場合に形成されるG. P. ゾーンは、直径約4 nm、厚さ1 ないし3 原子層の板状のCu 原子集合体であり、その周囲には多くの凹凸をもっており、従来提唱されているモデルよりも複雑であることが示された。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、フィールド・イオン顕微鏡を用いて合金の相分離の初期過程を原子の尺度で観察し、スピノーダル分解ならびにG. P. ゾーンに関する多くの新しい知見を得たものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。